

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 43 33 160 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

H 01 L 21/314

// H 01 L 21/336,

21/72,27/108,27/115

⑯ Aktenzeichen: P 43 33 160.2

⑯ Anmeldetag: 29. 9. 93

⑯ Offenlegungstag: 30. 3. 95

⑯ Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE

⑯ Erfinder:

Kakoschke, Ronald, Dr.rer.nat., 81475 München, DE;  
Gschwandtner, Alexander, Dr.phil., 80687 München,  
DE; Bußmann, Egon, Dr.rer.nat., 81545 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Herstellverfahren für eine nitrierte Siliziumoxidschicht mit verringriger Temperaturbelastung

⑯ Eine nitrierte Siliziumoxidschicht, die beispielsweise für sehr dünne, zuverlässige Gateoxide und Tunneloxide benötigt wird, wird durch ein RTP-Verfahren in einem Gasgemisch, welches eine sauerstoffhaltige und eine stickstoffhaltige gasförmige Substanz enthält, mit verringriger Temperaturbelastung hergestellt. Besonders bevorzugte Gasgemische sind  $O_3 + N_2$  oder  $O_2 + NH_3$ . Ein eventuell erforderlicher zweiter RTP-Schritt zur Nachbehandlung wird vorzugsweise in  $O_3$  und/oder  $N_2O$  durchgeführt, wodurch ebenfalls die Temperaturbelastung verringert werden kann.

DE 43 33 160 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 013/501

6/29

DE 43 33 160 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Herstellverfahren für eine nitrierte Siliziumoxidschicht auf einem Substrat mit einer siliziumhaltigen Oberfläche.

Bei der Herstellung integrierter Schaltungen mit Strukturen im Sub- $\mu$ -Bereich gewinnen extrem dünne Oxide ( $\leq 20$  nm) beispielsweise für Logikschaltungen, EEPROM's und DRAM's als Gate-, Tunnel- bzw. Speicherdielenktrika immer mehr an Bedeutung.

Bei MOS-Transistoren nehmen die elektrischen Felder am Drain mit kleiner werdenden effektiven Kanallängen zu. Dies führt zu einer stärkeren Schädigung der Gate-Oxide durch heiße Elektronen, d. h. die charakteristischen Größen eines Transistors wie beispielsweise Einsatzspannung, Transistorsteilheit und Gatestrom werden mit zunehmender Betriebsdauer verändert. Die Lebensdauer einer integrierten Schaltung wird dadurch begrenzt. Um die Forderungen an Langzeitstabilität bei Logikschaltungen zu erfüllen, kann die Spannungsversorgung auf 3,3 V reduziert werden. Zusätzlich kann die Qualität der Oxide in Hinblick auf Schädigungen durch heiße Elektronen verbessert werden.

Bei nichtflüchtigen Speichern wie EEPROM's werden dünne Tunneldielenktrika mit hoher Zyklustestigkeit (maximale Anzahl an Schreib/Lesezyklen bis zum Ausfall einer Zelle) gefordert. Die Differenz der Einsatzspannungen im beschriebenen und gelöschten Zustand sollte sich mit der Anzahl der absolvierten Zyklen nicht ändern.

Um die Anforderungen zu erfüllen, werden häufig die Oxide chemisch modifiziert, d. h. nitriert oder fluoridiert. Wie in dem Artikel von A. B. Joshi et al., SPIE Vol. 1595, Rapid Thermal and Integrated Processing (1991), Seite 177 beschrieben, behalten diese Oxide im wesentlichen die günstigen Oxideigenschaften, besitzen aber darüber hinaus Vorteile wie höhere Beständigkeit gegen heiße Elektronen, niedrigere Defektdichten und niedrigere Generationsraten von Ladungsträgerfallen. Die maximale Spannungsversorgung, bei der eine spezifizierte Lebensdauer eingehalten werden kann, kann dadurch erhöht werden. Dabei kann bei einer Spannungsversorgung von 3,3 V die Spezifikation bis zu Kanallängen von 0,2  $\mu$  erfüllt werden, wie in dem Artikel von T. Hori et al., IEEE Transaction Electron Devices, Vol. 39, Nr. 1, S. 118 (1992) beschrieben. Bei gewöhnlichen Oxiden sind die entsprechenden effektiven Kanallängen um einen Faktor 2 bis 3 größer. Darüber hinaus haben nitrierte Oxide höhere QBD-Werte, wodurch die Zyklustestigkeit von EEPROM-Zellen um einen Faktor 10 erhöht werden kann (QBD ist die Ladungsmenge, die durch ein Oxid fließt bis zum Spannungsdurchbruch).

Eine übliche Herstellungsmethode beruht darauf, daß ein Siliziumoxid durch eine RTP-Behandlung nitriert wird (RTP = Rapid Thermal Processing). Dabei werden die Siliziumscheiben einzeln in eine Kammer gefahren und dann unter definierter Atmosphäre meist durch Bestrahlung mit einer intensiven Lichtquelle sehr schnell (typisch eine Sekunde) und möglichst gleichmäßig aufgeheizt. Der Prozeß erfolgt gewöhnlich in drei Schritten. Im ersten Schritt wird die Scheibe mit einer Rate von 100°C/sec auf typischerweise 1150°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur verbleibt die Scheibe in O<sub>2</sub>-Atmosphäre solange, bis die gewünschte Oxiddicke aufgewachsen ist. Danach wird auf 800°C (mit etwa 10°C/sec) abgekühlt und die O<sub>2</sub>-Atmosphäre durch NH<sub>3</sub> ersetzt. Im zweiten Schritt wird auf 1050°C hochgeheizt, um das Oxid etwa 30 Sekunden lang zu nitridieren.

Dabei wird sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff in das Oxid eingebaut. Je höher die Stickstoffkonzentration an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche ist, umso besser ist die Beständigkeit gegen heiße Elektronen. Wasserstoff im Oxid dagegen verschlechtert die Beständigkeit. Daher ist ein dritter Schritt notwendig, bei dem nach vorherigem Gasaustausch (NH<sub>3</sub> wird ersetzt durch O<sub>2</sub>) der Wasserstoff bei 1150°C meist in Sauerstoffatmosphäre aus dem Oxid ausgetrieben wird. Derartige dreistufige Verfahren, bei denen die Nitridation in reinem Ammoniak durchgeführt wird, sind aus den Veröffentlichungen A.B. Joshi et al., IEEE Trans. Electron Devices (USA) vol. 39, no. 4, p.883, 1992, T. Hori et al., IEEE Trans. Electr. Dev., vol.39, no. 1, p. 134 (1992) und T. Hori et al., IEEE Trans. Electr. Dev., vol. 39, no. 1, p. 118 (1992) bekannt.

Da eine leichte Nitridierung für die Oxidqualität optimal ist, sind RTP-Verfahren wegen der präzise kontrollierbaren kurzen Zeiten besonders geeignet. Trotz der kurzen Zeiten kann jedoch die Temperaturbelastung wegen der hohen Temperaturen beträchtlich größer als bei herkömmlichen Ofenoxiden werden. Um beispielsweise ein nitriertes Oxid von 8 nm Dicke mit einem bekannten Dreistufenprozeß herzustellen, (15 sec. bei 1150°C, 30 sec. bei 1000°C, 30 sec. bei 1150°C) ist die dreizehnfache Temperaturbelastung nötig wie bei einem Ofenoxid gleicher Dicke (30 min. bei 900°C).

Ein nitriertes Siliziumoxid kann auch in nur einem RTP-Schritt in einer N<sub>2</sub>O-Atmosphäre hergestellt werden. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in dem Artikel von A.B. Joshi et al., SPIE Vol. 1595 Rapid Thermal and Integrated Processing (1991), Seite 177 beschrieben. Die Oxidation und die Nitridierung erfolgen gleichzeitig. Da kein Wasserstoff vorhanden ist, ist der Nachbehandlungsschritt zum Austreiben des Wasserstoffs überflüssig. Nachteilig ist jedoch die sehr geringe Oxidationsrate mit N<sub>2</sub>O, die eine hohe Temperaturbelastung während der Oxidation zur Folge hat. Ferner ist es schwierig, eine homogene Schichtdicke auf der gesamten Scheibe herzustellen.

Die Erfindung hat daher zur Aufgabe, ein Herstellverfahren für eine nitrierte Siliziumoxidschicht mit verringerter Temperaturbelastung anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Bei der Erfindung werden die Oxidation und die Nitridierung gleichzeitig durchgeführt, wobei eine erheblich reduzierte Temperaturbelastung erzielt wird. Dazu wird beim RTP-Verfahren ein Gasgemisch eingesetzt, welches eine sauerstoffhaltige gasförmige Substanz und eine stickstoffhaltige gasförmige Substanz enthält. Unter den Begriff "sauerstoffhaltige Substanz" fallen dabei Sauerstoff (O<sub>2</sub>) wie auch sauerstoffhaltige Verbindungen, Radikale (einschließlich atomarer Sauerstoff) und angeregte Spezies, wie sie beispielsweise durch ein Plasma oder optische Anregungsprozesse hergestellt werden können. Entsprechendes gilt für den Begriff "stickstoffhaltige Substanz".

Je nach verwendetem Gasgemisch kann eine Nachbehandlung in Form eines zweiten RTP-Schritts erforderlich sein, um beispielsweise eingebauten Wasserstoff auszutreiben oder in der hergestellten Schicht erzeugte Spannungen abzubauen. Dieser ist besonders effektiv in einer Atmosphäre, die N<sub>2</sub>O und/oder O<sub>3</sub> enthält, durchführbar, so daß die Temperatur und/oder Zeit reduziert werden kann. Ferner sind sauerstoffhaltige gasförmige Substanzen im oben definierten Sinn einsetzbar. Die Nachbehandlung beruht z. B. bei mit Ammoniak nitri-

dierten Oxiden auf dem Abbau des an der Schichtoberfläche eingebauten Stickstoffs, der als Diffusionsbarriere für den eingebauten Wasserstoff wirkt, so daß reaktive Substanzen, insbesondere  $O_3$  besonders geeignet sind. Das Ozon-Molekül reagiert dabei an der heißen Oberfläche, wobei atomarer Sauerstoff freigesetzt wird. Da bei den oben beschriebenen konventionellen Verfahren beim Nachbehandlungsschritt eine besonders hohe Temperaturbelastung auftritt, wird so eine erhebliche Reduzierung der Temperaturbelastung des gesamten Prozesses erzielt. Beide RTP-Schritte können, je nach verwendeter Gasmischung bzw. evtl. Anregungsprozeß, bei Atmosphärendruck, bei einem Überdruck von mehreren atm oder bei einem reduzierten Druck (z. B. wenige Torr) durchgeführt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei zeigen

Fig. 1 Das Temperatur-Zeit-Diagramm einer ersten Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens und

Fig. 2 das SIMS-Profil einer gemäß einer zweiten Ausführungsform hergestellten nitridierten Oxidschicht (a) im Vergleich mit denjenigen von konventionell mit gleicher Temperaturbelastung hergestellten nitridierten Oxidschichten (b, c).

Weitere Einzelheiten sind in der deutschen Patentanmeldung "RTP-Verfahren mit erhöhter Reaktionsrate" derselben Erfinder und desselben Anmeldetags beschrieben, deren Gesamtinhalt hier mit einbezogen wird.

#### Ausführungsbeispiel 1

Als Gasgemisch wird eine  $O_3/N_2$ -Mischung im ersten RTP-Schritt eingesetzt. Ein Nachbehandlungsschritt (2. RTP-Schritt) ist nicht notwendig, insbesondere muß kein Wasserstoff ausgetrieben werden. Die Oxidation wird durch atomaren Sauerstoff beschleunigt, der aus dem Zerfall von Ozon stammt, so daß die Temperaturbelastung gegenüber dem bekannten einstufigen Verfahren mit  $N_2O$  wesentlich verringert wird.

Ein 8 nm dickes nitridiertes Oxid (beispielsweise Tunneloxid für ein EEPROM) kann mit folgendem Verfahrensablauf hergestellt werden (s. Fig. 1):

- Hochheizen mit  $100^\circ C/sec.$  auf  $1050^\circ C$
- Verbleiben auf  $1050^\circ C$  für 15 sec in  $O_2 + N_2$  bei Atmosphärendruck, Gasflüsse jeweils etwa 1 l/min.
- Abkühlen auf  $300^\circ C$  mit  $100^\circ C/sec.$

#### Ausführungsbeispiel 2

Als Gasgemisch wird eine  $O_2/NH_3$ -Mischung verwendet. Der Wasserstoff aus dem Ammoniak bewirkt eine Art Feuchtoxidation, bei der die Oxidationsrate deutlich erhöht wird (siehe Fig. 2): Beispielsweise wird bei  $1150^\circ C$  in 15 sec in einer Gasmischung von Sauerstoff und etwa 10% Ammoniak ein Oxid von 17 nm Dicke aufgewachsen, wogegen in reinem Sauerstoff nur 6,9 nm, in  $N_2O$  nur 4,2 nm aufgewachsen. Diese Schichtdicken ergeben sich aus dem jeweiligen  $SiN$ -Peak (lokales Maximum) der tiefenabhängigen Zählrate bei den SIMS-Messungen an den hergestellten Schichten. Um die gleiche Oxiddicke in reinem Sauerstoff zu erreichen, müßte die Oxidationszeit auf 96 sec erhöht werden, in reinem  $N_2O$  wäre eine derartige Dicke praktisch nicht herstellbar. Zusätzlich zu der erhöhten Oxidationsrate wird während der Oxidation Stickstoff eingebaut, wodurch der Nitridierschritt überflüssig wird. Der Stick-

stoffanteil beträgt wie bei den konventionell hergestellten Schichten etwa 3 Atom%.

Da wegen der Verwendung von  $NH_3$  auch Wasserstoff eingebaut wird, wird ein zweiter RTP-Schritt durchgeführt. Zur weiteren Verringerung der Temperaturbelastung wird dabei vorzugsweise Ozon oder  $N_2O$  eingesetzt (beispielsweise 30 sec bei  $1000^\circ C$ ).

Ein 17 nm dickes nitridiertes Oxid (beispielsweise Gate-Oxid für Logikschaltungen) kann mit folgendem Verfahrensablauf hergestellt werden:

- Hochheizen mit  $100^\circ C/sec$  auf  $1150^\circ C$
- Verbleiben auf  $1150^\circ C$  für 15 sec in  $O_2 + 10\% NH_3$  bei Atmosphärendruck, Gesamtgasfluß 2 l/min.
- Abkühlen auf  $800^\circ C$ , Wechsel der Atmosphäre von  $O_2 + 10\% NH_3$  in  $N_2O$  oder  $O_3$  in 20 sec
- 2. RTP-Schritt:
  - Wasserstoffaustreiben bei  $1000^\circ C$ , 30 sec in  $N_2O$  oder  $O_3$  bei Atmosphärendruck oder reduziertem Druck, Gasfluß 0,5 bis 2 l/min
  - Abkühlen aus  $300^\circ C$  mit  $100^\circ C/sec$ .

#### Patentansprüche

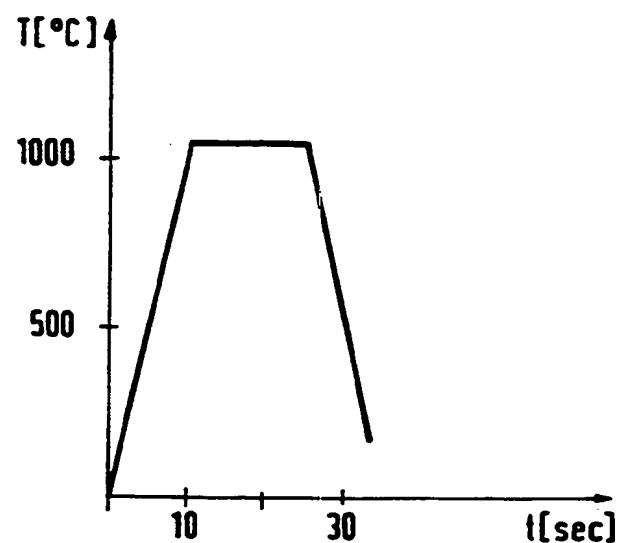
1. Herstellverfahren für eine nitrierte Siliziumoxidschicht auf einem Substrat mit einer siliziumhaltigen Oberfläche, bei dem das Substrat in einem Gasgemisch, welches eine sauerstoffhaltige gasförmige Substanz und eine stickstoffhaltige gasförmige Substanz enthält, in einem ersten RTP-Schritt aufgeheizt wird.
2. Herstellverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein zweiter RTP-Schritt zur Nachbehandlung durchgeführt wird.
3. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten RTP-Schritt eine Gasmischung verwendet wird, die  $O_3$  und  $N_2$  enthält.
4. Herstellverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten RTP-Schritt eine Gasmischung verwendet wird, die  $O_2$  und  $NH_3$  enthält.
5. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten RTP-Schritt ein Gas oder eine Gasmischung verwendet wird, die  $N_2O$  und/oder  $O_3$  enthält.
6. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasmischung im ersten und/oder zweiten RTP-Schritt sauerstoffhaltige Radikale oder sauerstoffhaltige angeregte Verbindungen enthält.
7. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der erste und/oder zweite RTP-Schritt bei einem Druck im Bereich von 1 bis 760 Torr durchgeführt werden.
8. Herstellverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der erste und/oder zweite RTP-Schritt bei einem Überdruck durchgeführt werden.

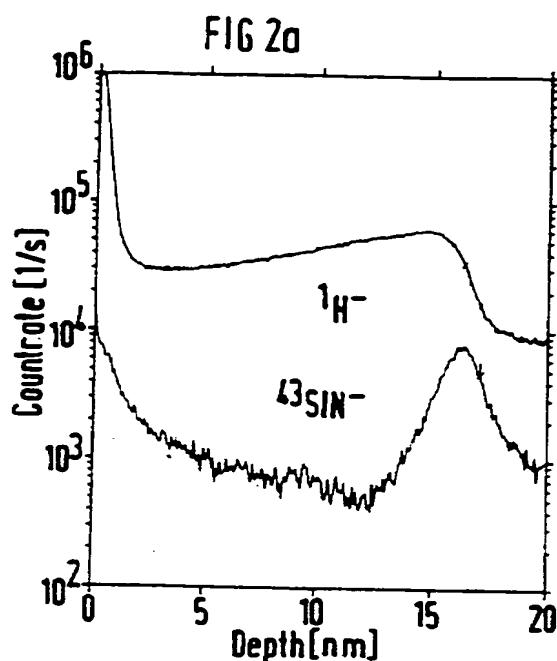
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

**- Leerseite -**

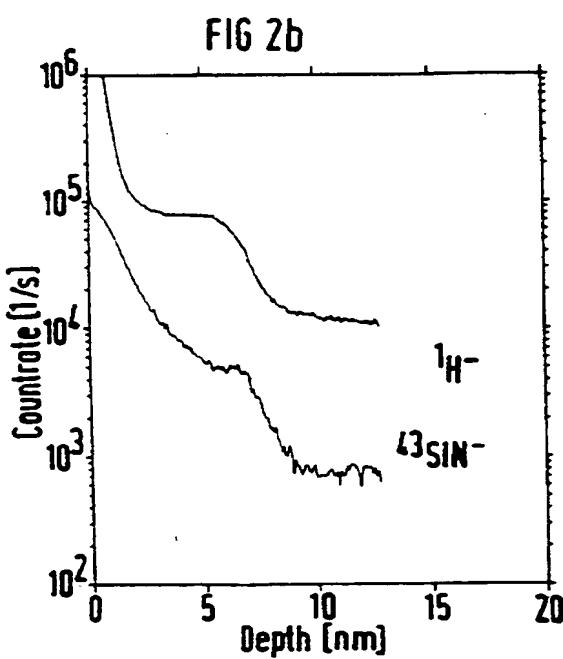
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG1

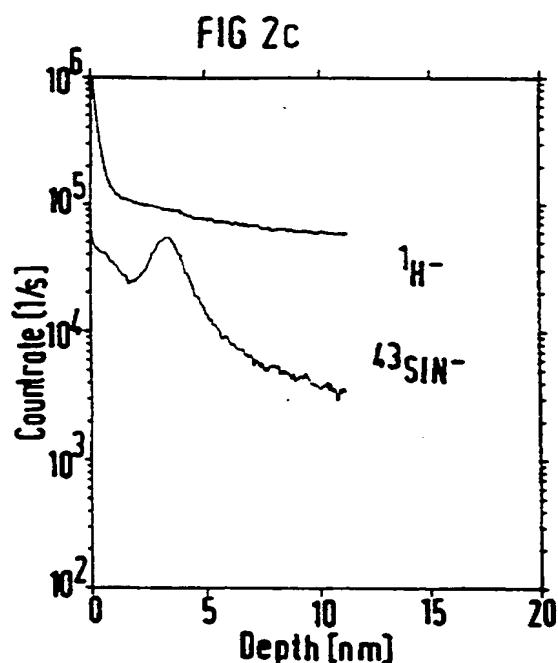




1150 C, 15 s,  $O_2 + 10\% NH_3$



1150 C, 15 s,  $O_2$



1150 C, 15 s,  $N_2O$